

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-302568

(43)Date of publication of application : 18.10.2002

(51)Int.Cl.

C08K 5/16  
B32B 27/18  
C08K 3/22  
C08K 9/00  
C08L101/00  
C09K 21/02  
C09K 21/10

(21)Application number : 2001-194508

(71)Applicant : ISHIZUKA GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.2001

(72)Inventor : YOSHIDA YOSHIFUMI

(30)Priority

Priority number : 2001023768

Priority date : 31.01.2001

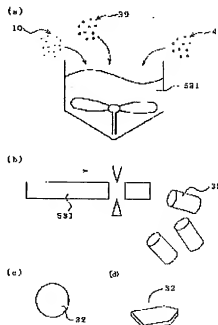
Priority country : JP

## (54) ADDITIVE AND POLYMER COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To inexpensively obtain both an additive which can change characteristics of polymer material with a small amount of the additive added, does not cause reduction in physical properties of the polymer material, discoloration, etc., when added to the polymer material, and a composite material containing the additive.

**SOLUTION:** A polymer material 41 to be a base substance is mixed and kneaded with ammonium nitrate powder (nonmetallic nitric acid compound) 10 and aluminum hydroxide (aqueous compound powder) 39 as the additive to give a compound 531. The polymer composite material gives a molding by a fixed molding method exhibiting high flame retardance, not causing discoloring, etc., and having polymer characteristics not greatly different from those before addition of the additive can be obtained.



---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-302568

(P 2 0 0 2 - 3 0 2 5 6 8 A)

(43) 公開日 平成14年10月18日 (2002. 10. 18)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	ターミナル (参考)
C08K 5/16		C08K 5/16	4F100
B32B 27/18		B32B 27/18	B 4H028
C08K 3/22		C08K 3/22	4J002
9/00		9/00	
C08L101/00		C08L101/00	

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-194508 (P 2001-194508)	(71) 出願人	000198477 石塚硝子株式会社
(22) 出願日	平成13年6月27日 (2001. 6. 27)		愛知県名古屋市長和区高辻町11番15号
(31) 優先権主張番号	特願2001-23768 (P2001-23768)	(72) 発明者	吉田 宜史
(32) 優先日	平成13年1月31日 (2001. 1. 31)		愛知県名古屋市長和区高辻町11番15号 石
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	塚硝子株式会社内 100095751 井理士 菅原 正倫

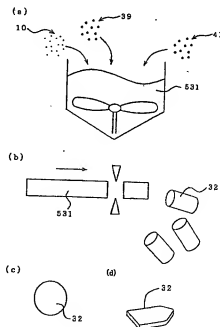
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 添加剤、及び高分子複合材料

## (57) 【要約】

【課題】 低添加量で高分子材料の特性を変化させることが可能であるとともに、該高分子材料等に添加した場合に該材料物性の低下や、変色等を伴わない添加剤と、それを含む高分子複合材料とを安価に提供する。

【解決手段】 添加剤としての硝酸アンモニウム粉末 (非金属性硝酸化合物) 1 0 と、水酸化アルミニウム (水系化合物粉末) 3 9 とを、基質となるべき高分子材料 4 1 中に配合・混練し、コンパウンド 5 3 1 を得る。これを所定の成形法により成形した高分子複合材料は、高い難燃性を示すとともに、変色等を伴わず、添加剤を複合する前の高分子特性と大きく変化していない高分子複合材料となり得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子材料を主体として構成される添加対象物材料に分散させるか又は表面に定着させることにより当該添加対象物に添加され、非金属性含窒素化合物と、水酸基及び／又は結晶水を含む化合物とを含むことを特徴とする添加剤。

【請求項2】 前記非金属性含窒素化合物は、その組成中に  $N \times \alpha \times (\alpha, \gamma \text{ は自然数})$  を少なくとも含む化合物である請求項1に記載の添加剤。

【請求項3】 前記非金属性含窒素化合物は、非金属性硝酸化合物及び／又は非金属性亜硝酸化合物である請求項1又は2に記載の添加剤。

【請求項4】 前記水酸基及び／又は結晶水を含む化合物は金属水酸化物を少なくとも含む請求項1ないし3のいずれかに記載の添加剤。

【請求項5】 前記水酸基及び／又は結晶水を含む化合物は、その組成中に複数の金属元素を含む化合物である請求項1ないし4のいずれかに記載の添加剤。

【請求項6】 前記水酸基及び／又は結晶水を含む化合物は水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの少なくともいずれかを主成分とするものである請求項1ないし5のいずれかに記載の添加剤。

【請求項7】 前記水酸基及び／又は結晶水を含む化合物は水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムから選択される2以上の混合物を含む請求項1ないし6のいずれかに記載の添加剤。

【請求項8】 加熱により燃焼阻害性気体を分解生成する請求項1ないし7のいずれかに記載の添加剤。

【請求項9】 前記燃焼阻害性気体として、窒素を含有するものが生成される請求項8記載の添加剤。

【請求項10】 前記添加対象物に対して前記水酸基及び／又は結晶水を含む化合物が10重量部以下の範囲で含有される請求項1ないし9のいずれかに記載の添加剤。

【請求項11】 前記非金属性含窒素化合物は平均粒径0.01～100μmの粒状形態とされている請求項1ないし10のいずれかに記載の添加剤。

【請求項12】 前記水酸基及び／又は結晶水を含む化合物は平均粒径0.1～100μmの粒状形態とされている請求項1ないし11のいずれかに記載の添加剤。

【請求項13】 前記非金属性含窒素化合物には表面処理がなされている請求項1ないし12のいずれかに記載の添加剤。

【請求項14】 前記表面処理は、少なくとも炭素成分を含有し、前記添加対象物と前記非金属性含窒素化合物との親和性を向上させることが可能な処理剤を含む請求項13記載の添加剤。

【請求項15】 前記表面処理は、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコアルミニウム系、脂肪酸系、油脂系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれ

かの処理剤にて行われている請求項1又は14に記載の添加剤。

【請求項16】 前記表面処理は、加熱によりガラス質セラミックスを生ずるガラス前駆体組成物の前記非金属性含窒素化合物へのコーティング処理である請求項13ないし15のいずれかに記載の添加剤。

【請求項17】 前記ガラス前駆体組成物は珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものであり、前記加熱により生ずる前記ガラス質セラミックスは、珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするものである請求項16記載の添加剤。

【請求項18】 前記ガラス前駆体組成物は炭素成分を含有する請求項16又は17に記載の添加剤。

【請求項19】 前記表面処理は、ステアリン酸の前記非金属性含窒素化合物へのコーティング処理である請求項13ないし15のいずれかに記載の添加剤。

【請求項20】 前記非金属性含窒素化合物は液体である請求項1ないし19のいずれかに記載の添加剤。

【請求項21】 請求項1ないし20のいずれかに記載の添加剤を、高分子材料からなる基質中に分散させたことを特徴とする高分子複合材料。

【請求項22】 請求項1ないし20のいずれかに記載の添加剤を、高分子材料からなる基質の表面に定着したことを特徴とする高分子複合材料。

【請求項23】 加熱により燃焼阻害性気体を分解生成する請求項20又は22に記載の高分子複合材料。

【請求項24】 前記燃焼阻害性気体として、窒素を含有するものが生成される請求項23記載の高分子複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂等から構成される材料に対し、その種々の材料特性を変化させることが可能な添加剤、及び高分子複合材料に関する。

【0002】

【従来の技術】高分子材料は、例えばプラスチック、繊維、ゴムなど、様々な優れた性質を有するため多方面で利用されている。これは、室温、暗所、不活性な雰囲気中においてはかなり安定であるが、種々の要因、特に熱、光、遷移金属などの作用で劣化し、最終的に使用不能となる場合がある。そのために、この高分子材料の性質を損なわずに、しかもこれを長時間持続させる安定剤が使用される場合がある。

【0003】一方で、高分子材料には、時によってその特性を生かしつつ、他の特性又は機能を付与するために種々の添加剤が添加される。例えば、高分子材料を難燃化するための難燃剤、高分子材料を熱に対して安定化するための熱安定化剤、その他にも酸化防止剤、可塑剤等を例示することができる。しかしながら、このような添加剤の使用は、一方で高分子材料の特性を低下させてし

まう問題や、環境汚染、リサイクル問題等が生じる場合がある。

【0004】例えば難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤が主流であるが、ハロゲン系難燃剤から発生するダイオキシンやフランの問題から環境保護上好ましくなく、エコジカルな難燃剤の開発、実用化が望まれている。ノンハロゲン系のリチウム系難燃剤もリチウムの水酸化物であるホスフィンが発生し、好ましくない。

【0005】また、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の水酸化化合物があり、水酸化アルミニウムは低毒性、低発煙性、電気絶縁性も良好、しかも低コストであるため難燃剤の中では需要量も多い。しかし、問題点として機械的性質、耐水性の低下、多量（150部以上）配合するためのコンパウンドの粘度上昇、400℃以上の高温での難燃効果が低いこと、あるいは成形加工温度が高い樹脂の加工時に脱水発泡し易い等がある。そこで、配合量を抑えるために、難燃剤として金属硝酸塩を配合させる方法もあるが、金属硝酸塩に含まれる金属イオンは樹脂を劣化させるので樹脂物性が低下する場合があり、また、金属硝酸塩に含まれる金属イオンは樹脂を着色してしまう場合もあり、さらには、例えば硝酸亜鉛系で樹脂の成形を試みると成形性が低下する等の問題が生じる場合がある。

【0006】なお、これらの水酸化化合物は単独では難燃効果が小さいため、他の難燃剤との併用が必要である。この他、ガラス系難燃剤として低融点ガラスを用いたものがあるが、製造工程が複雑で、樹脂への添加量も多く必要であり、製造コストも高く、また耐水性にも問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような従来の課題点を解決して、低添加量で高分子材料の特性を変化させることが可能であるとともに、該高分子材料等に添加した場合に該材料物性の低下や、変色等を伴わない添加剤と、それを含む高分子複合材料とを安価に提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記課題を解決するために、本発明の添加剤は、高分子材料を主体として構成される添加対象材料に分散させるか又は表面に定着させることにより当該添加対象材料に添加され、非金属性含窒素化合物と、水酸基及び／又は結晶水を含む化合物とを含むことを特徴とする。

【0009】このような非金属性含窒素化合物と、水酸基及び／又は結晶水を含む化合物（以下、この化合物を水酸化化合物又は水和系化合物、あるいは含OH性化合物として捉えることもできる）とを含む添加剤は、樹脂等の高分子材料を主体として構成される添加対象材料に対して混入しない定着等により複合（添加）することができる。この場合、当該添加剤の混入により添加対象材料

に対して、例えば難燃性、安定性、増量性等を付与することが可能で、当該添加剤は、難燃剤、安定剤、増量剤として機能することとなる。具体的には、例えば添加対象材料に加熱（例えば500℃以上）が付与された場合に、水酸基及び／又は結晶水を含む水酸化化合物（水和系化合物あるいは含OH系化合物）による難燃性の効果と、加熱により非金属性含窒素化合物が分解して生成する窒素含有の燃焼阻害性気体による難燃性の効果とが相俟って、添加対象材料に対して高い難燃性を付与することが可能となる。具体的には、例えばUL94燃焼性試験（本明細書では、第5版：1996年10月26日によるものを採用する）にてテストしたときに、V-0～V-2の範囲を充足する難燃性能を付与することが可能となる。また、本発明の添加剤は、非金属性の含窒素化合物を含むため、従来のように、樹脂等の高分子材料を含む添加対象材料が当該添加剤の添加により変色する等の問題も解消される。したがって、例えば樹脂等の添加対象材料に対して着色を行う場合にも、所望の色調に簡単に着色することが可能となり得る。また、例えば樹脂等の添加対象材料を成形した場合、成形後の材料が変色する問題が生じる場合があったが、本発明の添加剤を用いることにより該問題が解消され、成形時の変色が生じ難くなる。上記非金属性含窒素化合物は、その組成中に $N \times O \times Y$ （ $x, y$ は自然数）を少なくとも含む化合物とすることができる。具体的には、例えば非金属性硝酸化合物及び／又は非金属性亜硝酸化合物を用いるのが良い。この場合、樹脂等の添加対象材料に対する難燃性付与効果、さらには変色を抑制する効果が一層顕著となり得る。

【0010】上記水酸化化合物としては、水酸基を含む化合物としての金属水酸化物、具体的には水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの少なくともいずれかを主成分とするものを例示することができる。この場合、当該水酸化化合物の上記難燃性効果は一層高いものとなる。なお、水酸化化合物は、平均粒径が0.1～100μmの粒状形態とすることができ、一方、非金属性含窒素化合物は、その平均粒径が0.01～100μmの粒状形態とすることができ、溶液のものを用いることも可能である。なお、前記水酸化化合物は水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムから選択される2種以上の混合化合物を含むものとする。また、

【0011】上記水酸基及び／又は結晶水を含む化合物（水酸化化合物又は水和系化合物）は加熱により水を生成するものとする。具体的には、加熱により生成した水により燃焼阻害性が一層高く発現され、添加対象材料に対して高い難燃性を付与することが可能となり得る。ここで、上記非金属性含窒素化合物の加熱により生成する酸化窒素系ガス（ $N \times O \times Y$ 系ガス）と該水酸化化合物の加熱により生成する水とが反応し、該反応に

り生成する硝酸の熱酸化作用により、添加剤対象材料たる高分子材料が $\text{CO}_2$ や $\text{H}_2\text{O}$ 等の不燃性材料に変性することにより高い難燃性が付与される。なお、該水系化合物又は水系化合物は、その組成中に複数の金属元素を含む化合物とすることができる。例えば、カルシウム・アルミナート水和物 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、ハイドロタルサイト ( $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O}$ ) 等を例示することができる。この場合、ハイドロタルサイト ( $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O}$ ) は、水酸基及び結晶水を含み、複数の金属元素を組成中に含む化合物とされている。

【0012】水系化合物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム以外にも、例えば、水酸化亜鉛、水酸化セリウム、水酸化鉄、水酸化銅、水酸化チタン、水酸化バリウム、水酸化ベリリウム、水酸化マンガン、水酸化ストロンチウム、水酸化ジルコニウム、水酸化ガリウム等を例示することができる。また、結晶水を含む化合物（含水塩、水和物）として、硫酸銅水和物 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、塩化クロム水和物 ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸ニッケル水和物 ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 等を例示することができ。

【0013】一方、非金属性含窒素化合物としては、例えば、硝酸アセチル ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ )、硝酸アニリン ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ )、硝酸メチル ( $\text{CH}_3\text{NO}_3$ ) や硝酸エチル ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ )、硝酸ブチル ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$ ) や硝酸イソアミル ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_3$ )、硝酸イソブチル ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NO}_3$ ) や硝酸イソプロピル ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHONO}_2$ ) 等の硝酸エステル ( $\text{RONO}_2$ )、硝酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )、硝酸グアニジン ( $\text{CH}_5\text{N}_5\text{O}_3$ )、硝酸酢酸セルロース（ニトロアセチルセルロース）、硝酸セルロース（ニトロセルロース）、硝酸尿素 ( $\text{HNCO} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )、硝酸ヒドラジン ( $\text{N}_4\text{H}_6\text{NO}_3$ )、硝酸ヒドロキシルアンモニウム ( $\text{DNH}_4\text{OHNO}_3$ )、硝酸ペンゼンジアモニウム ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_3$ )、亜硝酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{NO}_2$ )、亜硝酸メチル ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ) や亜硝酸エチル ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ ) や亜硝酸プロピル ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}$ ) や亜硝酸イソプロピル ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHONO}$ ) や亜硝酸ブチル ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}$ ) や亜硝酸イソブチル ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}$ ) や亜硝酸イソアミル（亜硝酸アミル） ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}$ ) 等の亜硝酸エステル ( $\text{RONO}$ ) 等を例示することができる。なかでも、硝酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) は、安価でしかも難燃性付与及び変色抑制の効果が大きく、本発明の非金属性含窒素化合物として適している。

【0014】上記添加剤は、加熱により燃焼阻害性気体を分解生成するものとする。この場合、添加剤対象材料に高熱が付与された場合に、燃焼阻害性気体が発生し、該燃焼阻害性気体が添加剤対象材料への難燃効果をさらに向上させる。この難燃性向上は、燃焼阻害性気体により燃焼のための酸素が、添加剤対象材料付近において相対的に減少するためであると推測される。具体的に、燃焼阻害性気体としては、非金属性含窒素化合物が分解して生成する窒素を含有するものとする。こ

この場合、例えば窒素含有ガスとして $\text{N}_2$ ガスや $\text{N}_2\text{O}$ ガス、 $\text{NO}$ ガス、 $\text{N}_2\text{O}$ ガス等が発生し、これが添加剤対象材料への難燃効果をさらに向上させる。

【0015】上記水系化合物は、樹脂等の添加剤対象材料に対して100重量部以下の範囲で含有されているものとする。すなわち、従来、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水系化合物を樹脂等の添加剤対象物に添加する場合、その配合量は添加剤対象物に対して100～200重量部程度必要であったが、本発明の添加剤はその難燃性等の付与効力が高いために、100重量部以下あるいは70重量部以下、場合によっては50重量部以下でも十分な難燃性付与効果を付与することが可能である。したがって、結果的に安価に当該添加剤を提供することが可能となり得る。

【0016】なお、本発明の添加剤は、樹脂等の添加剤対象材料100重量部に対して、非金属性含窒素化合物0.1～50重量部、水系化合物10～80重量部を含むものとする。非金属性含窒素化合物が0.1重量部未満の場合、難燃性等の材料特性改質効果が低下する場合があります。50重量部を超える添加剤対象材料の性質が変化する場合があります。特に劣化等により強度が低下したり、さらには樹脂の場合、成形性が低下してしまう場合があります。なお、非金属性含窒素化合物の含有量は、好ましくは1～10重量部程度するのがよい。一方、水系化合物が10重量部未満の場合、難燃性等の材料特性改質効果が低下する場合があります。80重量部を超えると添加剤対象材料の性質が変化する場合があります。特に劣化等により強度が低下したり、さらには樹脂等の場合、成形性が低下してしまう場合がある。なお、水系化合物の含有量は、好ましくは30～70重量部程度するのがよい。

【0017】次に、非金属性含窒素化合物には表面処理を施すことができる。該表面処理を施すことにより、非金属性含窒素化合物を安定化させることが可能となる。また、例えば炭素成分を含有した表面処理剤を使用して表面処理を施すことにより、当該非金属性含窒素化合物の樹脂等の添加剤対象材料へのなじみ性（親和性）が向上し、添加剤を樹脂等の添加剤対象材料に対して均一に分散しないし定着させることが可能となる。したがって、添加剤の添加により、樹脂等の添加剤対象材料の性質を大きく変化することも少なく、劣化や強度低下等も生じ難く、成形性の低下もないし抑制することが可能となる。

【0018】上記表面処理は、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジコアルミニウム系、脂肪酸系、油脂系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれかの処理剤を含むものとする。具体的に、シラカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミナート系カップリング剤等を用いたもの、脂

肪酸系としてステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エロステアリン酸等を用いたもの、さらには脂肪酸塩として上記各脂肪酸のCa塩、Zn塩等を用いたもの、非イオン系界面活性剤としてポリエチレングリコール誘導体を用いたもの、ポリエチレン系又はポリプロピレン系ワックス類を用いたもの、カルボン酸系カップリング剤、リン酸系カップリング剤を用いたもの等を例示することができる。

【0019】さらに、上記表面処理として具体的には、加熱によりガラス質セラミックスを生ずるガラス前駆体組成物の前記非金属性含窒素化合物へのコーティング処理とすることができる。この場合、例えば添加対象材料に高熱（例えば500℃以上）が付与された場合に、その高熱により上記ガラス前駆体組成物がガラス質セラミックスを生じ、そのガラス質セラミックスが保護膜となつて、添加対象材料に対して高い耐熱性を付与することが可能となる。

【0020】上記ガラス前駆体組成物は珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものであり、加熱により生ずるガラス質セラミックスは、珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするものとして行うことができる。珪素成分及び／又は金属成分は、加熱により酸化されてガラス質セラミックスを生じやすく、また、生成された珪素及び／又は金属の酸化物を主体とするガラス質セラミックスは耐熱性が高い。本発明の表面処理に係るガラス前駆体組成物として珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有するものが特に適している。このようなガラス前駆体組成物により表面処理を経た非金属性含窒素化合物を含む添加剤を混合（添加）した添加対象材料には、ガラス質セラミックスの高い耐熱性により一層高い耐熱性が付与されることがとなる。なお、金属成分としては、例えばTi、Cu、Al、Zn、Ni及びZr、あるいはその他の遷移金属元素の1種又は2種以上を採用することができる。また、上記のようなガラス質セラミックスは、初めから化合物の一部をなすものとして存在しているもよいし、化合物の一部又は全部が加熱されたときにガラス質セラミックスに転化する形態でもよい。

【0021】上記のようなガラス前駆体組成物の表面処理の方法としては、いわゆるゾルゲル法を用いることができる。以下、本発明に係る表面処理法たるゾルゲル法について、その要旨を説明する。

【0022】ゾルゲル法は、例えば、金属元素及び／又はSiの化合物を溶媒中に分散及び／又は溶解させた溶液（例えば、アルコキシド溶液）から発生するゾル状組成物を担持材料（本発明では粒状の非金属性含窒素化合物）と接触させる工程と、ゾル状組成物を乾燥させる工程とを少なくとも含む、ゾル状組成物の乾燥により生成するゲル状組成物（ガラス前駆体組成物）を担持材料（非金属性含窒素化合物）と混合させてコーティング処理を行うものである。このようなゾルゲル法は、簡便

な上、特別な装置を必要とすることもないため、係るコストを大幅に低減することが可能であり、製造時に従来のような有害物質を発生することもない。なお、上記処理方法において、ゾル状組成物を担持材料（担持材料粒子ともいう）と接触させる工程は、担持材料粒子をゾル状組成物に浸漬する方法や、担持材料粒子に対してゾル状組成物を吹き付ける方法等を採用することができる。

【0023】また、上記ゾルゲル法を用いた処理方法は、具体的には担持材料粒子とゾル状組成物との混合物を作る混合工程と、その混合物から溶媒を蒸発させて乾燥組成物となす乾燥工程とを含むものとして行うことができる。これは、例えば所定の容器にゾル状組成物を入れ、これに担持材料粒子を浸漬して混合物とした後に、その混合物から溶媒を蒸発させるものであり、その混合物を液切りすることなく溶媒を蒸発・乾燥させることができるため非常に簡便な方法である。なお、上記乾燥工程としては、加熱乾燥又は真空乾燥、及びそれらの併用により行うことができる。さらに、担持材料粒子の集積体の振動及び／又は攪拌を加えながら、これによりゾル状組成物を接触させつつ行うこともできる。この場合、集積体の振動及び／又は攪拌により乾燥効率が向上し、乾燥時間を短縮することが可能となる。一方、担持材料粒子にこれよりも大径の打撃メディアを混在させ、それら担持材料粒子と打撃メディアとの集積体に振動及び／又は攪拌を加えるものとして行うこともできる。この場合、乾燥時間を一層短縮することが可能である。

【0024】次に、上記ゾル状組成物は、金属元素及び／又はSiのアルコキシドを加水分解することにより得ることができる。このようなアルコキシドを加水分解させて生成したゾル状組成物（ゲル状組成物）には、金属及び／又はSiが酸化物等の形態で含有され、さらにアルコキシドに由来する炭素成分が残存することとなる。この金属及び／又はSiは、上記した通り高熱によりガラス質セラミックスを生じて添加対象材料に高い耐熱性を付与し、また、炭素成分は、例えば添加対象材料として樹脂を用いた場合に、当該添加剤を添加対象材料に混合させる際のなじみ性（親和性）を向上させる。

【0025】上記ゾル状組成物を作るための溶媒はアルコールを用いることができる。アルコールは比較的沸点点であるため、乾燥工程が短時間で入る利点を備えている。このようなアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等を用いることができる。その他の溶媒としては、アセトン、アセチルセトン等のケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン等の環状炭化水素系溶媒、その他の鎖状炭化水素系溶媒、及びこれらの混合溶媒（アルコールとの混合溶媒も可）を用いることができる。例えば、ケトン系の溶媒はアルコキシドを安定化した状態で分散しないし溶解させることが可能であり、比較的沸点点のため乾燥工程を短時間で行うこと

ができる。また、炭化水素系の溶媒は含水率が低い  
ため、アルコキシドを安定化した状態では分散し溶解  
させることが可能であり、均一な膜厚のゲル状組成物（ガ  
ラス前駆体組成物）被膜を形成することができる。

【0026】なお、ゾル状組成物を作るための溶媒の配  
合量を25〜98重量%、アルコキシドの配合量を0、  
5〜40重量%程度にすることができる。溶媒の配合量  
が25重量%未満の場合は、アルコキシドが均一に分散  
及び／又は溶解されにくくなることもあり、結果として  
ゾル状組成物が担持材料粒子に複合化されにくくなり、  
例えばゲル状組成物の複合化が不均一になったりする場  
合がある。また、溶媒の配合量が98重量%を超える  
と、溶媒を蒸発させる乾燥工程に長時間を要する場合が  
あり、また、無駄な溶媒を消費するためコスト高とな  
る。一方、アルコキシドの配合量が0、5重量%未満の  
場合、アルコキシドの金属及び／又はSiから生じるガ  
ラス質セラミックスによる熱膨張効果が低下する場合が  
あり、また、アルコキシドの炭素成分による添加対象材料  
へのなじみ性も低下する場合がある。また、アルコキシ  
ドの配合量が40重量%を超えると、アルコキシドの溶  
媒への分散性及び／又は溶解性が低下し、ゾル状組成物  
が担持材料粒子に対して均一に複合化しにくくなる場合  
がある。

【0027】上記アルコキシドは、Si及び／又はTi  
を必須成分とするのがよい。Si及び／又はTiをアル  
コキシドの成分として用いると、加水分解されて生成す  
る例えばSiO<sub>2</sub>やTiO<sub>2</sub>等の酸化物は、高熱により  
ガラス化しないセラミック化し易いため、特に耐熱性付  
与効果が高いものとなる。また、これらSi及び／又は  
Tiを含むアルコキシドはゲル化しにくい、安定し  
た状態のゾル状組成物を得ることが可能である。なかで  
も、特にSiは、生成する酸化物の安定性、ゾル状組成  
物の安定性等を考慮すると、アルコキシド成分として最  
も優れている。なお、Siを用いたアルコキシドとしては、  
例えばテトラエトキシシラン（Si（OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）<sub>4</sub>）  
）等を用いることができる。Tiを用いたアルコキシド  
としては、例えばチタンイソプロポキシド（Ti（iso  
-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>）<sub>3</sub>）等を用いることができる。また、上  
記以外の成分としては、例えば、Cu、Al、Zn、N  
i及びZrの1種又は2種以上を含有するもの、あるいは  
その他の遷移元素を含有するもの等を採用することも  
でき、この場合、例えば、アルミニウムイソプロポキシ  
ド（Al（OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>）<sub>3</sub>）等を用いることができる。  
なお、アルコキシドの構成成分は目的に応じて変化させ  
ることが可能で、この場合、形成されるゲル状組成物  
（ガラス前駆体組成物）被膜の性質がそれぞれ異なるもの  
となる。

【0028】一方、上記表面処理は、脂肪族系の処理剤  
としてステアリン酸の前記非金属性含窒素化合物へのコ  
ーティング処理により施されるものとすることができ

る。この場合、表面処理された非金属性含窒素化合物  
は、樹脂等の添加対象材料とのなじみ性（親和性）が向  
上するため、添加対象材料に対して均一に分散し安定  
着されるようになる。ステアリン酸処理は、例えば非金  
属性含窒素化合物100重量部に対して、ステアリン酸  
0、01〜1重量部を溶解下混合し、70〜80℃の範  
囲で加熱することにより行うことができる。

【0029】次に、本発明の高分子複合材料は、上記添  
加剤を高分子材料（添加複合材料）からなる基質中に分  
散、もしくは基質表面に定着したことを特徴とする。こ  
の高分子複合材料は、上述したように高い耐熱性を示す  
とともに、上記添加剤を用いているため、その高分子材  
料本来の性質を損なうこともなく、また、良好な成形性  
を保ったものとなり得る。また、上記添加剤の使用によ  
り変色等が抑制されるため、当該高分子複合材料に対す  
る着色の自由度が増すものとなり得る。さらに、基質中  
に分散させた態様においては、上記添加剤が増量剤とし  
ても機能し得る。一方、高分子複合材料の製造に使用さ  
れ、未硬化の熱硬化性樹脂を含有する主剤と、該主剤を  
硬化させるための硬化剤とからなり、前記添加剤を前記  
主剤又は硬化剤の少なくともいずれかに配合されてなり  
、前記主剤と前記硬化剤とを混合することにより、熱  
硬化性樹脂を基質としてこれに前記添加剤を分散させた  
高分子複合材料が得られるようにした高分子複合材料製  
造用組成物を提供することもできる。さらに、上記添加  
剤が高分子基質中に分散された粒状成形物として構成さ  
れ、個々の粒状成形物よりも大規模の二次形状に再成形  
するために使用される高分子複合材料成形体製造用マス  
ターバッチを提供することもできる。

【0030】なお、本発明の添加剤は、従来からある種  
々の添加剤と組み合わせることもできる。具体的には、  
無機系及び／又は有機系の耐熱剤、樹脂安定化剤、紫  
外線吸収剤、フェニル系やリン・イオウ系の酸化防  
止剤、熱安定化剤、硬化剤、シランカップリング  
剤、導電性付与剤、防曇剤、湿潤剤、帯電防止剤、分散  
剤、消泡剤、可塑剤、相溶化材、防腐・防霉剤、着色  
剤、充填剤、補強剤、発泡剤、滑剤、分解性促進添加  
剤、感光性促進添加剤等と組合せて構成することが可能  
である。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図  
面に示す実施例を参照して説明する。図1は、本発明の  
添加剤を複合した高分子複合材料からなるマスターバ  
ッチの製造方法の一例を、マスターバッチ粒子の種々の形  
態とともに示す模式図である。添加剤としてのは、  
炭素粉末（非金属性熱硬化化合物）10と、水酸化アル  
ミニウム（水酸基を含む化合物（水系化合物）粉末）  
39とを、基質となる低分子材料（本実施例では、  
熱可塑性樹脂を使用している）41中に配合・混練し、  
コンパウンド531が得られる。なお、添加剤は、予め



硝酸アンモニウム粉末 10 と、水系化合物粉末 39 とを所定の配合比で混ぜ合わせたものを用いることもできる。

【0032】コンパウンド 531 は、例えばベレット等の粒状に成形することによりマスターバッチ粒子 32 とすることができ、マスターバッチ粒子 32 は、例えば球換算した直径による寸法にて 0.1 ~ 10 mm 程度（例えば 1 ~ 4 mm 程度）の大きさを有するものである。マスターバッチ粒子 32 の形状は、特に限定されるものではないが、例えば図 1 (b) に示すように、軟化させたコンパウンドをストランド状に押し出して、これを所定長に切断することにより、柱状（例えば円柱状）形状の粒子を得ることができる。なお、図 1 (c) 及び (d) は、マスターバッチ粒子 32 の別の形状例を示しており、前者は球状のもの（例えば型成形等により製造できる）、後者はフレーク状のもの（例えばシート状物の破砕・整粒により製造できる）を示すが、これに限定されるものではない。

【0033】なお、硝酸アンモニウム粉末（硝酸アンモニウム粒子）10 は、表面処理を施すことができる。例えば、表面処理剤として、少なくとも炭素成分を含有し、高分子材料 1 と硝酸アンモニウム粉末（硝酸アンモニウム粒子）10 との親和性を向上させることが可能なものを用いることができる。具体的には、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系、脂肪酸系、油酸系、ワックス類、界面活性剤類のうちのいずれかを用いることが可能である。

【0034】その表面処理の一例として、珪素成分及び/又は金属成分と酸素とを含有し、例えば加熱によりガラス質セラミックスを生じるガラス前駆体組成物を溶ゲル法によりコーティングすることが可能である。図 2 は、その硝酸アンモニウム粒子 10 のコーティングの態様を概念的に示す模式図である。硝酸アンモニウム粒子 10 の表面には、ガラス前駆体組成物 2 が被覆化されており、粒子 10 は模式的に球状に描かれているが、製法により形状は種々に変化する。必ずしも球状とはならないことも多い。ガラス前駆体組成物 2 と硝酸アンモニウム粒子 10 との複合化の形態は、例えば、図 2 (a) に示すように、ガラス前駆体組成物 2 が硝酸アンモニウム粒子 10 の表面をほぼ全体にわたって均一に被覆された状態や、図 2 (b) に示すように、硝酸アンモニウム粒子 10 の表面にガラス前駆体組成物 2 が部分的に付着し、一部の表面が未被覆となって露出している形態であってもよい。また、図 2 (a) に示した球状の硝酸アンモニウム粒子 10 を粉砕又は溶解させた形状の、例えば図 2 (c) のような構成の不定形の硝酸アンモニウム粒子 10 となることも多い。いずれにしても、上記のような硝酸アンモニウム粒子 10 と、図 1 に示した水系化合物粉末 39 とを例えば高分子材料等からなる添加対象材料の基質に複合化（基質中への分散及び/又は表面定着）する

ことで、該添加対象材料に難燃性等の所定の特性・機能を付与することが可能となる。

【0035】図 2 (a) において、硝酸アンモニウム粒子 10 に被膜ないし付着されたガラス前駆体組成物 2 の厚さは、例えば 0.01 ~ 1.0  $\mu$ m 程度とされる。このような硝酸アンモニウム粒子 10 と、上記水系化合物粒子 39（図 1 参照）とを含む添加剤は難燃性等の材料特性改質効果は大きく、該添加剤 10 の量が、例えば高分子材料等の添加対象材料に対して 10 ~ 100 重量部、好ましくは 30 ~ 80 重量部程度の少量添加で、例えば十分な難燃性（所望の材料特性）を付与することが可能である。この場合、少量添加であるため、樹脂等の添加対象材料の物性変化も少なく、また、コスト面でも大幅な削減が可能となる。

【0036】以下、図 1 に示したマスターバッチを用いた成形体（二次成形体）の製造方法を、図 3 に示すような射出成形を採用する場合を例にとって説明する。なお、成形方法は、その目的に応じて種々の公知のものを採用可能なことは言うまでもなく、例えば、圧縮成形、トランスファ成形、押出成形、ブロー成形、カレンジ成形、積層成形、シートフォーミング等の方法により成形体を得ることが可能である。図 3 において、射出成形装置 501 は、成形部 502、その成形部 502 に溶融樹脂を供給するスクリュ式射出装置等の射出装置 503 等により構成される。成形部 502 は、金型 505、その金型 505 を型締め及び型開きするための、カムもしくはクランク機構等と構成される駆動機構や油圧シリンダ等の流体圧機構等と構成される駆動機構 506 を備えるとともに、溶融樹脂を金型 505 に供給するランサ 521 に、スプル 503 a を介して射出装置 503 の射出ノズル 503 b が接続されている。

【0037】射出装置 503 は、バンドヒータ 508 等の熱源で加熱される加熱シリンダ 507 内に、シャフト 512 を介して油圧モータ 513 により駆動される供給用のスクリュ 509 が収容され、これにマスターバッチ P を供給するホッパ 510 が備えられたものである。スクリュ 509 を回転させることによりホッパ 510 からマスターバッチ P が供給され、加熱シリンダ 507 内で加熱により高分子材料基質が溶融されて溶融コンパウンドとなり、溜まり部 507 a に溜められる。その後、スクリュ 509 を油圧シリンダ 511 により所定距離前進させると、ノズル 503 b からランサ 521 を通って金型 505 内に所定量の溶融コンパウンドが射出される。

【0038】図 4 に示すように、金型 505 のキャビティ 505 a 内に射出された溶融コンパウンド C は、高分子材料基質が凝固することにより本発明の添加剤が被覆された高分子複合材料となり、これを型開きすることにより、キャビティ形状に対応した高分子複合材料成形体としての二次成形体 36 が得られる。

【0039】なお、図5(a)に示すように、マスターバッチ粒子32を単独で使用して成形体を得るようにしてもよいが、図5(b)に示すように、マスターバッチ粒子の高分子基質と同材質あるいは異材質の高分子材料からなる希釈高分子材料粒子40を適量配合することにより、複合粒子の含有率が、マスターバッチ粒子32中の含有率よりも小さい二次成形体を製造することもできる。この場合、二次成形体中の複合粒子の含有率は、マスターバッチ粒子32中の複合粒子の含有率と、そのマスターバッチ粒子32に対する希釈高分子材料粒子40の配合比率によって定まる。

【0040】なお、このような希釈用のマスターバッチ粒子中の複合粒子の含有率は、例えば重量比率にて20〜67重量%と高いが、複合粒子をこのような高い含有率にて基質中に均一分散させるために、分散剤を配合することが望ましい。分散剤としては、例えば金属セッケン为好適に使用することができる。金属セッケン分は、例えば有機酸成分が、ナフテン酸(ナフテート)、ラウリン酸(ラウレート)、ステアリン酸(ステアレート)、オレイン酸(オレエート)、2-エチルヘキサニック酸(オクテート)、および油あるいは大豆油脂肪酸(リノレート)、トール油(トールレート)、ロジン等(レジネート)からなるものを例示できる。また、金属の種類は下記のようなものを例示できる。

- ・ナフテネート系 (Al, Ca, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Zn等)
- ・レジネート系 (Al, Ca, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Zn等)
- ・リノレート系 (Co, Fe, Pb, Mn等)
- ・ステアレート系 (Ca, Zn等)
- ・オクテート系 (Ca, Co, Fe, Pb, Mn, Zn等)
- ・トールレート系 (Ca, Co, Fe, Pb, Mn, Zn等)

これらのうち、ステアリン酸Cuやステアリン酸Znを、分散効果に特に優れる金属セッケンの具体例として挙げることができる(ステアリン酸処理)。なお、金属セッケンの複合材料中への配合量は、多すぎると材料強度や均質性に問題が生じ、少なすぎると分散効果が不十分となるので、これらの不具合が生じないよう、例えば0.01〜3重量% (例えば0.3重量%) の範囲内に決定するのがよい。

【0041】なお、上記の例以外にも、例えば硝酸アンモニウム粉末10と高分子材料41とを配合したマスターバッチA(図示略)と、水酸化アルミニウム粉末39と高分子材料41とを配合したマスターバッチB(図示略)とを予め用意し、各マスターバッチA、Bを混ぜ合わせて成形体を得ることも可能である。さらに、マスターバッチAと水酸化アルミニウム粉末39を配合して成形体を得たり、マスターバッチBと硝酸アンモニウム粉

末10を配合して成形体を得たりすることも可能である。

【0042】なお、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂(ウレタンゴムを含む)あるいはシリコン樹脂など、未硬化樹脂成分が含有される主剤と、その未硬化樹脂成分を硬化させるための硬化剤とからなる液混合型の注型樹脂材料、接着剤あるいは塗料を、本発明の添加剤が複合された高分子複合材料として構成することも可能である。具体的には、この目的のため、未硬化樹脂成分を含有する主剤と、その未硬化樹脂成分を硬化させるための硬化剤とから構成され、添加剤を主剤又は硬化剤の少なくともいずれかに配合されてなり、主剤と硬化剤とを混合することにより、熱硬化性樹脂を基質としてこれに添加剤を分散させた高分子複合材料が得られるようにした高分子複合材料製造用組成物を使用することができる。

【0043】図6に、その具体例についてエポキシ樹脂の場合を例に取って説明する。すなわち、主剤550は、例えばビスフェノール系の未硬化エポキシ樹脂成分中に、添加剤と、必要に応じて顔料、充填剤、顔料や染料等の着色剤あるいは分散剤等を配合したものであり、適当な溶媒により粘度調整がなされている。一方、硬化剤551は、アミンやイソシアナート、酸無水物などの硬化成分を溶媒中に溶解しないいは分散させたものである。そして、使用する直前に(а)に示すように両剤550、551を所定比率にて混合し、混合組成物552のポットライフ時間内に目的に応じた処理を行う。すなわち、混合組成物552を注型用樹脂材料として使用する場合は、(b)に示すようにこれを型553に注型して硬化させることにより、所期の形状の高分子複合材料成形体を得る。また、混合組成物552を塗料として使用する場合は、(c)に示すようにこれを被塗装物554の塗装面に塗布して硬化させることにより、高分子複合材料塗膜555を得る。さらに、混合組成物552を接着剤として使用する場合は、(d)に示すようにこれを被接着物556a、556bの接着面に塗布して貼り合わせる。接着層557により被接着物556a、556bが接着された接着構造が得られる。

【0044】次に、添加剤は高分子基質の表面に定着することも可能である。図7は、そのいくつかの例を示している。図7(a)は、高分子基質50の表面に形成された接着樹脂層560を介して硝酸アンモニウム粒子10と水系化合物粒子39とを接着形態により定着する例を示す。なお、高分子基質50中に、さらに硝酸アンモニウム粒子10と水系化合物粒子39とを分散させておいてもよい(以下も同様)。また、図7(b)に示すように、定着された硝酸アンモニウム粒子10と水系化合物粒子39との表面側を、さらに樹脂層50によるオーバーコート561で覆うようにしてもよい。

【0045】図7(c)では、例えば成形型505のキャビティの内に硝酸アンモニウム粒子10と水系化

合物粒子39とを塗布しておき、次いでキャビティ内を溶融樹脂570で満たして凝固させることにより、塗布された硝酸アンモニウム粒子10と水系化合物粒子39とを成形体536を形成する基質50の表面に一体化させる例である。図7(d)は、硝酸アンモニウム粒子10と水系化合物粒子39との表面を定着樹脂層562で予め覆っておき、加熱により定着樹脂層562を軟化させつつ基質50の表面に付着させた後、樹脂を硬化させることにより、硝酸アンモニウム粒子10と水系化合物粒子39とを定着する例である。この場合、基質50は、不要な変形が生じない程度の温度にて予熱しておくこと、定着樹脂層562の軟化・付着を容易に行うことができる。図7(e)は、硝酸アンモニウム粒子10と水系化合物粒子39とを基質50表面に投射したり、圧入することにより、基質50の表層部に硝酸アンモニウム粒子10と水系化合物粒子39とを埋め込む方法である。この場合、基質50の少なくとも表層部を加熱することにより軟化させておくことと塗布を容易に行うことができる。

【0046】

【実施例】本発明の添加剤について以下の実験を行った。非金属性硝酸化合物として硝酸アンモニウム(硝安)15gと、水系化合物として水酸化アルミニウム(水アル)150gと、ポリプロピレン樹脂(PP)3

00gとをそれぞれ混合し、押出・射出成形機にて高分子材料成形体を得た(サンプル1)。また、硝酸アンモニウム(硝安)60gと、水系化合物として水酸化アルミニウム(水アル)210gと、ポリエチレン樹脂(PE)300gとをそれぞれ混合し、押出・射出成形機にて高分子材料成形体を得た(サンプル2)。さらに、硝酸アンモニウム(硝安)に対し図2に示したゾルゲル法によりSiO<sub>2</sub>成分のコーティング処理を施し、上記サンプル1と同様の配合比にて混合し、押出・射出成形機にて高分子材料成形体を得た(サンプル3)。同じく、硝酸アンモニウム(硝安)に対しステアリン酸処理を施し、上記サンプル1と同様の配合比にて混合し、押出・射出成形機にて高分子材料成形体を得た(サンプル4)。

【0047】これら得られたサンプル1~4について、酸素指数法による燃焼試験(JISK7201)、及びUL94燃焼試験(第5版:1996年10月26日によるもの)、成形性の良否(オイル状のメーカ出てこなければ良好とす)、樹脂への着色の有無(目視確認)、引張強度(試験法JISK7113)について試験した。結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

サンプルNo.	1	2	3	4
使用樹脂	PP	PE	PP	PP
硝安への表面処理	無し	無し	ゾルゲル法によるSiO <sub>2</sub> コート	ステアリン酸処理
硝安/水アル/樹脂 [重量部]	5/50/100	20/70/100	5/50/100	5/50/100
OI [-]	28.1	24.6	28.1	27.3
UL94評価	V-2	V-2	V-2	V-2
消火時間(第1回)	7秒	0秒	5秒	8秒
消火時間(第2回)	6秒	2秒	4秒	7秒
成形性	良好	良好	良好	良好
樹脂への着色	無し	無し	無し	無し
引張り強度 [MPa]	20.6	12.2	21.5	21.3

【0049】各サンプルともに、酸素指数OI及びUL94の試験において良好な結果を示し、十分な難燃性が付与されていることが分かる。また、成形性も全てにおいて良好であった。さらに、樹脂への着色も全てのサンプルにおいて見られなかった。引張試験においては特に硝酸アンモニウムに対しゾルゲル法によるSiO<sub>2</sub>成分のコーティング、ステアリン酸処理によるコーティングを施したサンプル3、4については、未処理のサンプル1、2に比較して高い結果が得られた。なお、硝酸アンモニウムに代えて亜硝酸アンモニウムを用いて上記と同

様の試験を行ったところ、ほぼ同様の良好な結果が得られた。

【0050】次に、表2に示すように、サンプル1において硝酸アンモニウム(硝安)を添加しない場合のサンプル1a、及び硝安の代わりに硝酸亜鉛を用いたサンプル1bについて上記と同様の試験を行い、サンプル1との比較検討を行った。

【0051】

【表2】

サンプルNo.	1	1a	1b
使用樹脂	PP	PP	PP
難燃剤	硝安	無し	硝酸亜鉛
難燃剤/水アル 樹脂【重量部】	5/50/100	0/50/100	5/50/100
OI【-】	28.1	22.4	28.1
UL94評価	V-2	効果なし	V-2
消火時間(第1回)	7秒	60秒以上	8秒
消火時間(第2回)	6秒	—	6秒
成形性	良好	良好	悪
樹脂への着色	無し	無し	黄変
引張り強度【MPa】	20.6	21.4	17.2

【0052】硝安を添加しないサンプル1aは、難燃効果が殆ど得られず、また、硝安の代わりに硝酸亜鉛を用いたサンプル1bは、サンプル1とほぼ同様の難燃効果が得られたものの、成形性の低下、及び樹脂への着色等の問題が生じ、引張強度も低下した。なお、樹脂に対して水酸化アルミニウムのみを添加した場合と、樹脂に対して水酸化アルミニウム及び硝安を添加した場合とにおいて、いずれも白色で藍色がみられなかった。この場合、水酸化アルミニウムの色しか量しないということで樹脂に対して任意の着色が可能であることは自明である。一方、硝安の代わりに金属塩として硝酸亜鉛を用い

た場合に藍色がみられ、しかもこの藍色は温度条件によりその度合いが異なり、樹脂への着色を自由に行うことが困難となり得る。

【0053】次に、表3に示すように、サンプル2において硝安を添加しない場合のサンプル2a、及び硝安の代わりに硝酸亜鉛を用いたサンプル2bについて上記実施例と同様の試験を行い、サンプル2との比較検討を行った。

【0054】

【表3】

サンプルNo.	2	2a	2b
使用樹脂	PE	PE	PE
難燃剤	硝安	無し	硝酸亜鉛
難燃剤/水アル 樹脂【重量部】	20/70/100	0/70/100	5/70/100
OI【-】	24.6	21.9	26.3
UL94評価	V-2	効果なし	V-2
消火時間(第1回)	0秒	60秒以上	0秒
消火時間(第2回)	2秒	—	3秒
成形性	良好	良好	悪
樹脂への着色	無し	無し	黄変
引張り強度【MPa】	12.2	12.8	10.8

【0055】硝安を添加しないサンプル2aは、難燃効果が殆ど得られず、また、硝安の代わりに硝酸亜鉛を用いたサンプル2bは、サンプル2とほぼ同様の難燃効果が得られたものの、成形性の低下、及び樹脂への着色等の問題が生じ、引張強度も低下した。

【0056】さらに、表4に示すように、サンプル1において硝酸アンモニウム(硝安)の代わりに硝酸グアニ

ジンを用いたサンプル5、サンプル1において水酸化アルミニウムの代わりに水酸化マグネシウムを用いたサンプル6、サンプル6において硝酸アンモニウムの代わりに硝酸グアニジンを用いたサンプル7について上記と同様の試験を行い、サンプル1との比較検討を行った。

【0057】

【表4】

サンプルNo.	1	5	6	7
使用樹脂	PP	PP	PP	PP
硝酸化合物 (x)	硝酸アンモニウム	硝酸グアニジン	硝酸アンモニウム	硝酸グアニジン
金属水酸化物 (y)	水酸化アルミニウム	水酸化アルミニウム	水酸化マグネシウム	水酸化マグネシウム
x/y/樹脂 [重量部]	5/50/100	5/50/100	5/50/100	5/50/100
O I [-]	28.1	28.5	28.5	28.1
UL94評価	V-2	V-2	V-2	V-2
消火時間 (第1回)	7秒	8秒	7秒	7秒
消火時間 (第2回)	6秒	6秒	7秒	8秒
成形性	良好	良好	良好	良好
樹脂への着色	無し	無し	無し	無し
引張り強度 [MPa]	20.6	20.7	20.2	20.6

【0058】いずれのサンプル1、5～7も、高い難燃性を示しており、添加による樹脂特性の低下及び着色の問題も生じない結果となった。以上の結果から、本発明の非金属性含窒素化合物（例えば硝酸アンモニウム及び／又は重硝酸アンモニウム、硝酸グアニジン等）及び水系化合物（水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等）を含む添加剤を樹脂等の高分子材料（添加対象材料）に複合化した高分子複合材料は、高い難燃性を示すとともに、複合化前の樹脂特性（対象材料本来の特性）がほぼ変化しないものとなることから分かる。

【0059】なお、本明細書において「主成分」あるいは「主体とする」とは、特に断りがない限り、最も重量含有率の高くなる成分を意味するものとして用いた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の添加剤を複合した高分子複合材料からなるマスターバッチの製造方法の一例を、マスターバッチ

チ粒子の種々の形態とともに示す模式図。

【図2】添加剤の形態をいくつか例示して示す模式図。

【図3】射出成形機の一例を示す断面模式図。

【図4】射出成形により成形体を製造する一例を示す工程説明図。

【図5】マスターバッチのいくつかの使用形態を示す説明図。

【図6】二液混合型樹脂により本発明の添加剤を複合した高分子複合材料を得る方法と、その適用形態をいくつか例示して示す説明図。

【図7】高分子材料基質の表面に添加剤を定着する方法をいくつか例示して示す工程説明図。

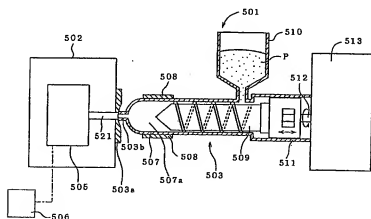
【符号の説明】

10 硝酸アンモニウム粒子

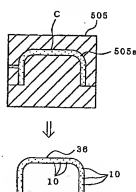
39 水系化合物粒子

50 添加対象材料

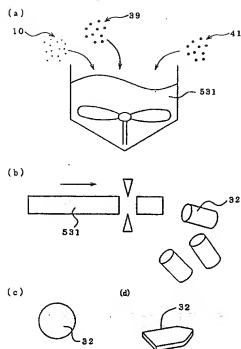
【図3】



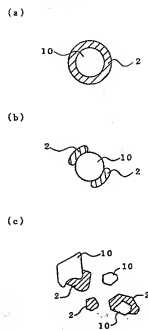
【図4】



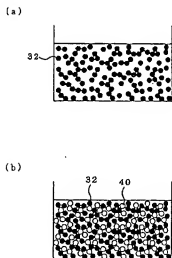
【図1】



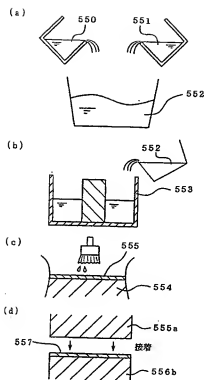
【図2】



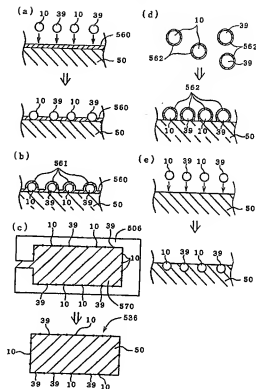
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>C 09 K 21/02  
21/10

識別記号

F I

C 09 K 21/02  
21/10

ターマード (参考)

F ターム (参考) 4F100 AA18B AA19B AH03B AK01A  
AK04 AK07 BA02 BA07 CA08B  
EH46  
4H028 AA04 AA08 AA10 AA12 AA29  
AA42 AA44 BA04 BA06  
4J002 BB031 BB121 D0047 DE067  
DE077 DE087 DE097 DE107  
DE117 DE147 DE287 DF036  
DG047 EA028 EA058 EC038  
EC078 EE038 EE048 EQ026  
ER026 ES006 ET016 EX038  
FB076 FB086 FB096 FB166  
FB236 FB266 FD030 FD036  
FD070 FD136 FD137 FD206  
GH00 HA08